

## Glass with high proportion of zirconium-oxide and its uses

**Publication number:** DE19945517

**Publication date:** 2000-08-31

**Inventor:** NAUMANN KARIN (DE); GREULICH-HICKMANN NORBERT (DE); KOLBERG UWE (DE); KIEFER WERNER (DE)

**Applicant:** SCHOTT GLAS (DE)

**Classification:**


- international: **C03C3/087; C03C13/00; C03C13/02; C03C3/076; C03C13/00;** (IPC1-7): C03C3/087; C03C3/093; C03C13/02

- european: C03C3/087; C03C13/00B2

**Application number:** DE19991045517 19990923

**Priority number(s):** DE19991045517 19990923; DE19991006241 19990215

**Also published as:**

 WO0048954 (A1)  
EP1156989 (A1)  
US6630420 (B1)  
EP1156989 (A0)  
CA2360850 (A1)

more >>

**Report a data error here**

### Abstract of **DE19945517**

The invention relates to a glass containing a high proportion of zirconium oxide, with the following composition (based on the weight percent of oxide): SiO<sub>2</sub> 54-72; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5-7; ZrO<sub>2</sub> 8-20; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-<5; Na<sub>2</sub>O 3-<8; K<sub>2</sub>O 0-5; with Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 2-<8; CaO 3-11; MgO 0-10; SrO 0-8; BaO 0-10; with CaO+MgO+SrO+BaO>5-24; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-5; TiO<sub>2</sub> 0-4. The glass displays a high degree of chemical stability.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 45 517 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 03 C 3/087**  
C 03 C 3/093  
C 03 C 13/02

②① Aktenzeichen: 199 45 517.1  
②② Anmeldetag: 23. 9. 1999  
④③ Offenlegungstag: 31. 8. 2000

DE 199 45 517 A 1

⑥⑤ Innere Priorität:  
199 06 241. 2 15. 02. 1999

⑦① Anmelder:  
Schott Glas, 55122 Mainz, DE

⑦② Erfinder:  
Naumann, Karin, Dr., 55270 Ober-Olm, DE;  
Greulich-Hickmann, Norbert, Dr., 55127 Mainz, DE;  
Kolberg, Uwe, Dr., 55252 Mainz-Kastel, DE; Kiefer,  
Werner, Dr., 55126 Mainz, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

DE	17 96 339 C3
DE	40 32 460 A1
DE	31 07 600 A1
DE	30 09 953 A1
DE	29 27 445 A1
DE	26 56 002 A1
DE	26 14 395 A1
DE-OS	24 06 888
DE-OS	23 23 932
DD	2 93 105 A5
GB	22 32 988 A
GB	12 90 528
EP	04 46 064 B1
EP	08 53 070 A1
EP	05 00 325 A1
JP	62-13 293 B2
JP	55-1 62 444 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Hochzirkoniumoxidhaltiges Glas und seine Verwendungen

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein hochzirkoniumoxidhaltiges Glas mit einer Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von SiO<sub>2</sub> 54-72; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5-7; ZrO<sub>2</sub> 8-20; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-5; Na<sub>2</sub>O 3-8; K<sub>2</sub>O 0-5; mit Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 2-8; CaO 3-11; MgO 0-10; SrO 0-8; BaO 0-10; mit CaO + MgO + SrO + BaO > 5-24; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-5; TiO<sub>2</sub> 0-4. Das Glas weist eine hohe chemische Beständigkeit auf.

DE 199 45 517 A 1

Die Erfindung betrifft ein hochzirconiumoxidhaltiges Glas sowie seine Verwendungen.

Hochzirconiumoxidhaltige Gläser sind vor allem im Zusammenhang mit alkaliresistenten Glasfasern zur Betonver-  
 5 stärkung beschrieben.

Im Vergleich zu E-Glas, einem weitgehend alkalifreien Aluminoborosilicatglas, weisen Fasern aus bekannten  $ZrO_2$ -  
 haltigen Gläsern zwar eine höhere Alkalibeständigkeit auf, jedoch ist insbesondere ihre Beständigkeit im Zement über  
 lange Zeiträume hinweg noch unzureichend. Die Alkalibeständigkeit von betonverstärkenden Fasern ist von Bedeutung  
 und steht daher bei der Glasentwicklung meist im Vordergrund, weil das Abbinden des Zementes unter stark alkalischen  
 10 Bedingungen (pH-Werte bis ca. 12,5) erfolgt.

Offensichtlich ist jedoch für den Langzeiteinsatz als Verstärkungsmittel in Beton neben der Alkalibeständigkeit auch  
 die sonstige chemische Beständigkeit, insbesondere die hydrolytische Beständigkeit, von Bedeutung, da sie die Lang-  
 zeitbeständigkeit verbessert.

Gläser, die sowohl gegenüber Wasser, Säuren und Laugen eine hohe Resistenz zeigen, sind für die verschiedensten  
 15 Anwendungen interessant, z. B. für Pharmaverpackungen oder für Sichtkontrollfenster in Prozeßbehältern, insbeson-  
 dere, wenn sie zusätzlich eine hohe Temperaturbelastbarkeit aufweisen.

Ein Merkmal für eine hohe Temperaturbelastbarkeit ist eine hohe Transformationstemperatur  $T_g$ . Bei Gläsern mit ho-  
 hem  $T_g$  ist erfahrungsgemäß die sogenannte "Compaction" (Schrumpf oder "Shrinkage") gering. Es handelt sich hierbei  
 um den Schrumpf von Glasteilen bei Temperaturbehandlungen unterhalb von  $T_g$ , eine Eigenschaft, die selbst nur mit gro-  
 20 ßem experimentellen Aufwand hinreichend genau bestimmt werden kann und beispielsweise für Anwendungen, bei de-  
 nen sehr strenge Maßstäbe an die Formtreue der Glasteile gelegt werden, von Bedeutung ist, so z. B. für Anwendungen in  
 der Displaytechnik.

Ein hoher  $T_g$  und damit eine hohe Temperaturbelastbarkeit des Glases ist ebenso in der Dünnschichtphotovoltaiktech-  
 nologie, insbesondere in Solarzellen auf der Basis von Chalkopyriten wie Kupferindiumdiselenid (CIS), aber auch alter-  
 25 nativen Verbindungshalbleitern wie CdTe von Bedeutung. In der Dünnschichtphotovoltaiktechnologie sind somit höhere  
 Beschichtungstemperaturen möglich, die eine optimierte Aufbringung von Dünnschichten mit einer verbesserten Mate-  
 rialqualität gewährleisten, die sich, z. B. in einer Solarzelle, wirkungsgraderhöhend auswirkt.

Für optische Anwendungen sind zur Korrektur von Abbildungsfehlern Gläser mit hoher negativer anomaler Teildis-  
 persion im blauen Spektralbereich ( $\Delta P_{g,F}$ ) höchst interessant. Nachteilig an den bisher bekannten Gläsern dieser Serie  
 30 ist, daß sie entweder hohe Mengen an  $PbO$  aufweisen, was aus Umweltgesichtspunkten unerwünscht ist, und/oder eine  
 schlechte chemische Beständigkeit besitzen oder daß für bleifreie Substitutionsprodukte große Mengen der sehr teuren  
 Rohstoffe  $Nb_2O_5$  und insbesondere  $Ta_2O_5$  verwendet werden müssen, was die wirtschaftliche Fertigung stark erschwert.  
 Solche bleifreien Gläser sind aus DE-OS 27 29 706 bekannt.

In der Patentliteratur sind auch bereits die verschiedensten Schriften bekannt, die alkalibeständige Gläser mit hohen  
 35  $ZrO_2$ -Gehalten beschreiben, welche jedoch noch Nachteile aufweisen.

DE-OS 29 27 445 beschreibt eine alkalibeständige Glasmasse, die wenigstens aus 8 Gew.-%  $R_2O$ , nämlich  
 8–17 Gew.-%  $Na_2O$  und 0–5 Gew.-%  $K_2O$  enthält. Auch CZ 236 744 beschreibt Glasfasern aus Mineralrohstoffen, die  
 wenigstens 8 Gew.-%  $Na_2O$  und/oder  $K_2O$  enthalten.

Die britische Patentschrift GB 1 290 528 beschreibt Glaszusammensetzungen zur Herstellung von Glasfasern, die 13  
 40 bis 23 mol.-%  $R_2O$  enthalten.

Gläser mit einem so hohen Alkaligehalt, wie sie auch in der Glasfasermaterialien für Komponenten von Abgassyste-  
 men für Verbrennungsmotoren beschreibenden europäischen Patentschrift EP 0 446 064 B1 (13–18 Gew.-%  $Na_2O$  +  
 $K_2O$ ) vorkommen und wie auch die kommerziell erhältliche Cemfil-Faser mit einer Zusammensetzung V1 (s. u.), zeigen  
 eine schlechte hydrolytische Beständigkeit.

45 Dasselbe gilt für die Glasfasern gemäß DE 17 96 339 C3 auf der Grundlage eines Glases mit 11 Gew.-%  $Na_2O$  und  
 1 Gew.-%  $Li_2O$  sowie für die zu Fasern verarbeiteten Gläser der DE 40 32 460 A1 mit 10–15 Gew.-%  $Na_2O$  und  
 0,1–2 Gew.-%  $K_2O$ .

Die Patentschrift DD 293 105 A5 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von hochalkaliresistenten Glasfasern und  
 daraus hergestellte Produkte, wobei die zu verspinnende Glasschmelze neben  $SiO_2$ ,  $R_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $RO$  und  $R_2O$  ( $K_2O$ ,  
 50  $Na_2O$  und/oder  $Li_2O$ ) auch Fluorid enthält. Auf dieses Flußmittel kann nur verzichtet werden, wenn  $Li_2O$  vorhanden ist.  
 Auch diese Gläser sind mit 8–14 Gew.-%  $R_2O$  relativ hoch alkalihaltig.

Die ebenfalls hochalkalihaltigen (10–25 Gew.-%  $R_2O$ ) Glaszusammensetzungen aus der deutschen Offenlegungs-  
 schrift DE-OS 24 06 888 enthalten bis zu 20 Gew.-% an Oxiden der Seltenen Erden, beispielsweise Ceroxid oder auch  
 natürlich vorkommende Mischungen dieser Oxide.

55 Seltenerdoxide, und zwar zusammen mit  $TiO_2$  0,5–16 Gew.-%, wobei der  $TiO_2$ -Anteil höchstens 10 Gew.-% des Gla-  
 ses beträgt, sind auch in den Gläsern aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 31 07 600 A1 enthalten. Sie enthalten  
 weiterhin 0,1–1 Gew.-%  $Cr_2O_3$ . Wesentlich ist hierbei, daß das Chrom vorwiegend im dreiwertigem Zustand vorliegt.

Die deutsche Offenlegungsschrift DE-OS 26 14 395 beschreibt  $Al_2O_3$ -freie Gläser, die für ihre Alkalibeständigkeit  
 0,5–10 Gew.-%  $Cr_2O_3$  +  $SnO_2$  enthalten müssen, Komponenten, die folgende Nachteile aufweisen:  $Cr_2O_3$  löst sich nur  
 60 schwer im Glasfluß auf, und auch bei Verwendung von Chromsalzen können Schwierigkeiten durch "Chromknoten" auf-  
 treten.  $SnO_2$  ist ein guter Keimbildner und fördert daher die Kristallisation. Weiter benötigen die Gläser als Schmelzhilfs-  
 mittel 0,05–1 Gew.-%  $SO_3$ , was zu störender Schaum- und Gallebildung führen kann.

DE-OS 30 09 953 beschreibt Glasfasern, die neben  $ZrO_2$   $ThO_2$  enthalten müssen. Diese Komponente ist zur Erzielung  
 der Alkalibeständigkeit erforderlich. Aufgrund ihrer Radioaktivität ist es jedoch erstrebenswert, auf diese Komponente  
 65 verzichten zu können.

Aus EP 0 500 325 A1 sind Glasfasern mit 5–18 mol.-%  $TiO_2$  bekannt. Ihre resultierende chemische Beständigkeit wird  
 erkaufte mit einer sehr hohen Kristallisationsanfälligkeit, was insbesondere hinsichtlich der Spinnbarkeit von Nachteil ist.

JP 62-13293 B2 beschreibt Glaszusammensetzungen für Kernglas und Überzug von Glasfasern, die wenigstens

5 Gew.-%  $B_2O_3$  enthalten.  $ZrO_2$  ist lediglich fakultative Komponente. Diese Gläser sollen zwar eine hohe Wasserbeständigkeit haben, was jedoch aufgrund der hohen  $B_2O_3$ -Gehalte bei relativ hohen Alkaligehalten nicht über den gesamten Zusammensetzungsbereich gewahrt sein wird, da sich leicht wasserlösliche Alkaliboratphasen bilden können.

DE-OS 23 23 932 beschreibt Glasfasern, die sowohl  $P_2O_5$  als auch  $B_2O_3$  neben sehr hohen Gehalten an  $ZrO_2$  (8–16 mol.-%) enthalten. Der Alkaligehalt kann innerhalb eines weiten Bereiches variieren (1,5–25 mol.-%). Ein solcher hoher  $ZrO_2$ -Gehalt hebt zwar die Alkaliresistenz stark an,  $P_2O_5$  verringert sie jedoch wieder. Außerdem kann die hydrolytische Beständigkeit nicht über den gesamten Zusammensetzungsbereich hinweg ausreichend sein.

GB 2 232 988 A beschreibt  $ZrO_2$ -haltige Glasfasern, die zur Verbesserung ihrer Alkalibeständigkeit mit einem thermoplastischen Harz überzogen sind. Aufgrund dieses zusätzlichen Verfahrensschrittes sind solche Fasern nur teuer und aufwendig herstellbar. Als Fasermaterial können Gläser aus dem System  $SiO_2 - ZrO_2 - R_2O$  mit recht großer Variationsbreite der Komponenten und mit weiteren lediglich fakultativen Komponenten verwendet werden, da aufgrund des Überzugs die entsprechenden Eigenschaften des Glases an Bedeutung verlieren.

Es ist nun Aufgabe der Erfindung, ein Glas bereitzustellen, das nicht nur eine hohe Laugenbeständigkeit, sondern auch eine hohe hydrolytische Beständigkeit und eine relativ gute Säurebeständigkeit aufweist, das thermisch belastbar und noch gut verarbeitbar ist.

Diese Aufgabe wird durch das im Hauptanspruch beschriebene hochzirconiumoxidhaltige Glas gelöst.

Das erfindungsgemäße Glas enthält 54 bis 72 Gew.-%  $SiO_2$ . Bei höheren Gehalten würde die Schmelzbarkeit verschlechtert, bei niedrigeren Gehalten würde die Glasbildung erschwert. Wenigstens 55 Gew.-% sind besonders bevorzugt, wenigstens 59 Gew.-% sind ganz besonders bevorzugt.

$Al_2O_3$ , in Anteilen von 0,5 bis 7 Gew.-%, bevorzugt bis 6 Gew.-%, vorhanden, dient ähnlich wie  $SiO_2$  als Glasbildner und verbessert damit die Glasbildung und trägt wesentlich zur Verbesserung der chemischen Beständigkeit bei. Zu hohe Gehalte würden jedoch, insbesondere bei  $ZrO_2$ -reichen und  $R_2O$ -armen Zusammensetzungen, zu einer erhöhten Kristallisationsneigung führen.

Wesentlich für die hohe Alkalibeständigkeit ist der  $ZrO_2$ -Gehalt des Glases. Er beträgt daher wenigstens 8 Gew.-%. Der maximale Gehalt beträgt 20 Gew.-%, da ansonsten die Entglasungstendenz zu sehr ansteigt. Auftretende Kristalle würden zu Glasfehlern führen. Bevorzugt ist ein Gehalt zwischen 8 und 18 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt von wenigstens 10 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt von höchstens 15 Gew.-%.

Es ist bevorzugt, daß das Gewichtsverhältnis  $ZrO_2/Al_2O_3$  größer als 2 ist.

Das oder die Alkalioxide, vor allem  $Na_2O$ , (2–8 Gew.-%  $Na_2O$ , bevorzugt 3–8 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 4 Gew.-%, und 0–5 Gew.-%  $K_2O$ , bevorzugt 1–2 Gew.-%, mit 2–8 Gew.-%  $Na_2O + K_2O$ , bevorzugt 3–8 Gew.-%, besonders bevorzugt 3–6 Gew.-%) dienen der Verbesserung der Schmelzbarkeit, d. h. der Erniedrigung der Viskosität, und ermöglichen die hohen  $ZrO_2$ -Gehalte, da sie die Löslichkeit des  $ZrO_2$  im Glas erhöhen. Bei zu hohen Alkaligehalten würde jedoch vor allem die hydrolytische Beständigkeit, aber auch, wenn auch in geringerem Maße die Laugenbeständigkeit verschlechtert. Es ist bevorzugt, daß sowohl  $Na_2O$  als auch  $K_2O$  vorhanden sind.

Mit steigendem Anteil an  $Al_2O_3$  sinkt indirekt die  $ZrO_2$ -Löslichkeit; dem kann im durch die genannten Grenzen gegebenen Rahmen durch das Vorhandensein der Alkalioxide begegnet werden kann. Daher ist es bevorzugt, daß das Gewichtsverhältnis  $Al_2O_3/Na_2O < 1,64$  beträgt, was einem molaren Verhältnis  $Al_2O_3/Na_2O < 1$  entspricht. Es ist besonders bevorzugt, daß nicht nur das Verhältnis  $Al_2O_3/Na_2O$ , sondern auch das molare Verhältnis  $Al_2O_3/R_2O < 1$  beträgt.

$B_2O_3$  ist fakultative Komponente und verbessert durch Verringerung der Viskosität die Schmelzbarkeit. Ihr Gehalt soll jedoch auf weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt auf 4 Gew.-%, beschränkt bleiben, da  $B_2O_3$  die Alkalibeständigkeit und insbesondere die Säurebeständigkeit verschlechtert.

Von den Erdalkalioxiden, die mit mehr als 5 Gew.-% und höchstens 24 Gew.-% im Glas vorhanden sind, liegt  $CaO$  mit 3–11 Gew.-%, bevorzugt 3–10 Gew.-% vor, während  $MgO$  mit 0–10 Gew.-%,  $SrO$  mit 0–8 Gew.-% und  $BaO$  mit 0–10 Gew.-% fakultative Komponenten sind.

Die Erdalkalioxide verringern die Schmelzviskosität, drängen die Kristallisation zurück und tragen auch zur Verbesserung der Alkaliresistenz bei. Insbesondere  $BaO$  verringert die Kristallisationsneigung. Daher ist es bevorzugt, daß  $BaO$  mit wenigstens 0,1 Gew.-% vorhanden ist. Bei zu geringem Erdalkalioxyd Gehalt würde sich in diesen alkaliarmen Gläsern die Schmelz- und Verarbeitbarkeit zu sehr verschlechtern, sie wären nicht mehr zu Fasern verarbeitbar, und die  $ZrO_2$ -Löslichkeit wäre zu gering. Bei einem höheren als dem genannten Maximalgehalt würden die Gläser entmischen und es käme ebenfalls zur Kristallisation. Bevorzugt ist ein Gesamtgehalt an Erdalkalioxiden von weniger als 23 Gew.-%.

Das Glas kann weiter 0–5 Gew.-%  $La_2O_3$ , besonders bevorzugt 0–4 Gew.-%, sowie 0–4 Gew.-%  $TiO_2$  enthalten. Ein Zusatz von  $La_2O_3$  verbessert die Schmelzbarkeit des Glases, es erweitert den Glasbildungsbereich und erhöht den Brechwert.  $La_2O_3$  und  $TiO_2$  betragen hauptsächlich zur Verbesserung der hydrolytischen und der Laugenbeständigkeit bei, wobei  $La_2O_3$  effektiver ist als  $TiO_2$ . Zu hohe Gehalte von  $La_2O_3$  und  $TiO_2$  verringern die Säurebeständigkeit und führen zu Kristallisation.

Daher ist es bevorzugt, daß die Summe aus  $La_2O_3$ ,  $TiO_2$  und  $ZrO_2 > 8,4$  ist. Besonders bevorzugt ist, daß die genannte Summe  $> 10$  ist.

Das Glas kann weiter jeweils bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 1 Gew.-%,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $CeO_2$  enthalten, wobei auch die Summe dieser drei Komponenten nicht mehr als 2 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 1 Gew.-%, betragen soll. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um übliche Verunreinigungen in natürlich vorkommenden Rohstoffen der Glasbestandteile. Insbesondere bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Gläser zur Herstellung von Fasern für die Betonverstärkung und als Substrat in der Photovoltaiktechnik sind preisgünstige Rohstoffe von Bedeutung. Bei der Verwendung der Gläser für optische Zwecke sind die Anforderungen an die Reinheit der Gläser und damit auch an die Reinheit der Rohstoffe i. a. deutlich höher. Hier liegt die genannte Summe und insbesondere der  $Fe_2O_3$  Gehalt bevorzugt jeweils unter 0,005 Gew.-%.

Das Glas kann zur Läuterung übliche Läuterungsmittel in üblichen Mengen, also beispielsweise Arsenoxid, Antimonoxid, Chloride oder auch Fluoride, z. B. jew. als Ca- oder Ba-Halogenid, oder, wie bevorzugt,  $SnO_2$  enthalten.

Innerhalb des Zusammensetzungsbereiches des Hauptanspruchs gibt es zwei bevorzugte Zusammensetzungsbereiche (in Gew.-% auf Oxidbasis).

Dies ist zum einen:

SiO<sub>2</sub> 54–72, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5–6, ZrO<sub>2</sub> 8–18, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0–4, Na<sub>2</sub>O 3–<8, K<sub>2</sub>O 0–5, mit Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 3–<8, CaO 3–10, MgO 0–10, SrO 0–8, BaO 0,1–10, mit CaO + MgO + SrO + BaO >5–<23, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0–5, TiO<sub>2</sub> 0–4.

Die Gläser dieses Zusammensetzungsbereiches sind hoch temperaturbeständig. Sie weisen Transformationstemperaturen von wenigstens 670°C auf.

Ein weiterer bevorzugter Zusammensetzungsbereich ist folgender:

SiO<sub>2</sub> 59–72, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5–6, ZrO<sub>2</sub> 8–15, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0–4, Na<sub>2</sub>O 2–4, K<sub>2</sub>O 1–2, mit Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 3–<6, CaO 3–10, MgO 0–10, SrO 0–8, BaO 0,1–10, mit CaO + MgO + SrO + BaO >5–<23, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0–5, TiO<sub>2</sub> 0–4.

In diesem Zusammensetzungsbereich finden sich Gläser mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen 4,5 und  $6,0 \cdot 10^{-6}/K$ .

#### Beispiele

Aus üblichen Rohstoffen wurden sechzehn Beispiele erfindungsgemäßer Gläser in Pt/Rh-Tiegeln geschmolzen und zu Blöcken gegossen. Außerdem wurden Fasern im Wiederziehverfahren gezogen.

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) der Ausführungsbeispiele (A1–A16) und eines alkalireichen Vergleichsbeispiels V1 angegeben. Der bei A1–A15 zum jeweiligen Gesamtgehalt von 100,0% noch fehlende Anteil ist das in der Tabelle 1 nicht angegebene Läutermittel SnO<sub>2</sub>. A16 wurde mit zugesetztem NaCl geläutert, das im fertigen Glas mit  $\leq 0,1$  Gew.-% zu finden ist. In Tabelle 2 sind die wesentlichen Eigenschaften der Gläser angegeben. Dies sind der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{20/300}$  [ $10^{-6}/K$ ], die Transformationstemperatur  $T_g$  [°C], die Verarbeitungstemperatur  $V_A$  [°C], die Dichte  $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>], der Elastizitätsmodul  $E$  [GPa], die Temperatur, bei der das Glas einen spezifischen elektrischen Volumenwiderstand von  $10^8$  cm hat,  $T_{K100}$  [°C], sowie die hydrolytische Beständigkeit  $H$  nach DIN/ISO 719 [ $\mu g$  Na<sub>2</sub>O/g], die Säurebeständigkeit  $S$  nach DIN 12116 [mg/dm<sup>2</sup>] und die Laugenbeständigkeit  $L$  nach ISO 675 (= DIN 52322) [mg/dm<sup>2</sup>]. Für einige Beispiele sind außerdem die optischen Daten Brechwert  $n_d$ , Abbezahl  $v_d$  und die Anomalie der Teildispersion im blauen Bereich des Spektrums  $\Delta P_{g,F}$  angegeben.

# DE 199 45 517 A 1

Tabelle 1

Ausführungsbeispiele (A) und Vergleichsbeispiel (V1)

Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis)

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
SiO <sub>2</sub>	69,5	70,0	54,8	56,8	54,9	64,8	60,0	57,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	1,0	1,0	6,0	1,0	2,0	1,0	1,0
ZrO <sub>2</sub>	17,0	17,0	17,9	18,0	17,9	17,0	17,9	17,3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	--	--	--	--	--	3,8
BaO	--	3,0	10,0	8,2	0,3	8,0	4,0	3,8
CaO	5,0	5,0	4,3	3,0	4,0	3,0	8,1	7,7
MgO	--	--	--	--	10,0	--	1,0	1,0
SrO	--	--	--	--	--	--	--	--
Na <sub>2</sub> O	7,2	3,7	7,8	2,8	7,7	2,0	7,8	7,7
K <sub>2</sub> O	--	--	--	5,0	--	3,0	--	--
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	--	--	--	--	--	--
TiO <sub>2</sub>	--	--	4,0	--	4,0	--	--	--

	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	V1
SiO <sub>2</sub>	64,7	55,6	69,9	54,8	69,9	67,6	65,5	67,0	62,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	5,0	2,0	0,8
ZrO <sub>2</sub>	17,0	15,1	10,0	10,0	11,9	17,0	17,0	8,5	16,7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	--	--	--	--	--	3,5	--
BaO	--	9,3	1,2	4,0	--	--	--	5,0	--
CaO	3,0	7,7	8,0	8,0	4,0	5,0	5,0	8,4	5,6
MgO	--	--	--	10,0	10,0	2,5	--	1,6	--
SrO	8,0	--	5,1	--	--	--	--	--	--
Na <sub>2</sub> O	2,0	6,8	3,5	3,0	3,0	7,2	7,2	2,0	14,8
K <sub>2</sub> O	3,0	1,0	0,5	--	--	--	--	2,0	--
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	3,2	0,6	5,0	--	--	--	--	--
TiO <sub>2</sub>	--	0,1	--	4,0	--	--	--	--	0,1

# DE 199 45 517 A 1

Tabelle 2

Eigenschaften der Gläser A (Ausführungsbeispiele) und V1

(Vergleichsbeispiel)

(Zusammensetzungen siehe Tabelle 1)

	A1	A2	A3	A4
$\alpha_{20/300}$ [ $10^{-6}/K$ ]	5,10	4,13	6,30	5,90
$T_g$ [ $^{\circ}C$ ]	747	802	730	810
$V_A$ [ $^{\circ}C$ ]	1326	1405	1203	1341
$\rho$ [ $g/cm^3$ ]	2,664	2,687	2,937	2,849
$E$ [GPa]	84	86	88	84
$T_{K100}$ [ $^{\circ}C$ ]	n.b.	n.b.	205	279
$H$ [ $\mu g Na_2O/g$ ]	14	7	17	8
$S$ [ $mg/dm^2$ ]	0,4	0,5	1,3	1,4
$L$ [ $mg/dm^2$ ]	10	13	9	12
$n_d$	1,55395	1,55792	1,6012	1,57249
$v_d$	54,27	54,25	n.b.	53,48
$\Delta P_{g, F}$	-0,0117	-0,0075	n.b.	-0,0059

n.b. = nicht bestimmt

	A5	A6	A7	A8
$\alpha_{20/300}$ [ $10^{-6}/K$ ]	6,51	4,60	6,43	6,29
$T_g$ [ $^{\circ}C$ ]	695	821	725	672
$V_A$ [ $^{\circ}C$ ]	1026	1390	1194	1151
$\rho$ [ $g/cm^3$ ]	2,873	2,787	2,863	2,836
$E$ [GPa]	95	85	90	89
$T_{K100}$ [ $^{\circ}C$ ]	238	300	213	371
$H$ [ $\mu g Na_2O/g$ ]	10	8	19	16
$S$ [ $mg/dm^2$ ]	1,3	0,4	0,9	1,8
$L$ [ $mg/dm^2$ ]	19	11	8	9
$n_d$	n.b.	1,56136	1,5860	1,58415
$v_d$	n.b.	55,28	n.b.	53,19
$\Delta P_{g, F}$	n.b.	n.b.	n.b.	-0,0070

	A9	A10	A11	A12	A13
$\alpha_{20/300}$ [ $10^{-6}/K$ ]	4,82	7,11	5,17	6,18	4,49
$T_g$ [ $^{\circ}C$ ]	822	700	731	715	741
$V_A$ [ $^{\circ}C$ ]	1371	1163	1285	1092	1325
$\rho$ [ $g/cm^3$ ]	2,788	2,984	2,702	2,968	2,633
$E$ [GPa]	85	88	82	96	88
$T_{K100}$ [ $^{\circ}C$ ]	303	235	260	436	336
$H$ [ $\mu g Na_2O/g$ ]	6	9	12	26	17
$S$ [ $mg/dm^2$ ]	0,9	1,2	<0,3	2,7	1,3
$L$ [ $mg/dm^2$ ]	8	7	18	13	18
$n_d$	1,5644	n.b.	1,54758	1,617	1,54953
$v_d$	n.b.	n.b.	57,00	49,07	65,51
$\Delta P_{g,F}$	n.b.	n.b.	-0,0050	-0,003	n.b.

	A14	A15	A16	V1
$\alpha_{20/300}$ [ $10^{-6}/K$ ]	5,30	5,36	5,27	7,50
$T_g$ [ $^{\circ}C$ ]	738	784	650	546
$V_A$ [ $^{\circ}C$ ]	n.b.	n.b.	1239	1183
$\rho$ [ $g/cm^3$ ]	n.b.	n.b.	2,633	2,700
$E$ [GPa]	n.b.	83	n.b.	83
$T_{K100}$ [ $^{\circ}C$ ]	n.b.	n.b.	294	n.b.
$H$ [ $\mu g Na_2O/g$ ]	16	16	16	77
$S$ [ $mg/dm^2$ ]	0,6	0,9	1,1	0,9
$L$ [ $mg/dm^2$ ]	9	13	24	10
$n_d$	1,56065	n.b.	n.b.	n.b.
$v_d$	54,25	n.b.	n.b.	n.b.
$\Delta P_{g,F}$	-0,0071	n.b.	n.b.	n.b.

n.b.= nicht bestimmt

Für das Glas A2 wurde außerdem die Knoop-Härte nach DIN 52333 bestimmt. Sie beträgt 630 HK.

Die erfindungsgemäßen Gläser weisen sehr gute chemische Beständigkeiten auf:

Bei der Bestimmung der hydrolytischen Beständigkeit H nach DIN/ISO 719, bei der das Basenäquivalent des Säureverbrauchs als  $\mu g Na_2O/g$  Glasgruß angegeben ist, bedeutet ein Wert 31 die Zugehörigkeit eines Glases zur Hydrolytischen Klasse 1 ("chemisch hochresistentes Glas"). Dies ist für die erfindungsgemäßen Gläser erfüllt.

Bei der Bestimmung der Säurebeständigkeit S nach DIN 12116 bedeutet ein Gewichtsverlust bis  $0,7 mg/dm^2$  die Zugehörigkeit zur Säureklasse 1 ("säurebeständig"), über  $0,7$  bis  $1,5 mg/dm^2$  zur Säureklasse 2 ("schwach säurelöslich") und über  $1,5$  bis  $15 mg/dm^2$  zur Säureklasse 3 ("mäßig säurelöslich"). Die erfindungsgemäßen Gläser gehören der Säureklasse 3 und besser an.

Bei der Bestimmung der Laugenbeständigkeit nach ISO 675 (= DIN 52322) bedeutet ein Gewichtsverlust bis  $75 mg/dm^2$  die Zugehörigkeit zur Laugenklasse 1 ("schwach laugenlöslich"), was für die erfindungsgemäßen Gläser erfüllt ist.

Die Gläser sind sehr gut geeignet als Behälterglas, speziell für chemisch aggressive Substanzen, insbesondere Flüssigkeiten.

Das Vergleichsbeispiel V1 erfüllt weder die Anforderungen an eine hohe hydrolytische Beständigkeit noch an eine hohe Transformationstemperatur. Dagegen besitzen die erfindungsgemäßen Gläser hohe Transformationstemperaturen  $T_g$  von wenigstens  $650^\circ\text{C}$ , meist sogar wenigstens  $670^\circ\text{C}$ . Damit sind sie für Verwendungen geeignet, bei denen thermisch hoch belastbare Gläser benötigt werden, beispielsweise auch als Komponenten für hochtemperaturbelastete Teile in Abgassystemen mit Katalysatoren. Aufgrund ihrer mit einer hohen Transformationstemperatur einhergehenden geringen Compaction sind die Gläser auch gut für die Verwendung als Substratgläser in der Displaytechnik geeignet.

Die erfindungsgemäßen Gläser besitzen thermische Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $4,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  und  $7,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  und sind damit mit Wolfram und Molybdän verschmelzbar und gut als Einschmelzglas für diese Metalle bzw. Legierungen geeignet.

Gläser mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $4,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  und  $5,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  sind angepaßt an das Ausdehnungsverhalten der in der CIS-Technologie als Elektrode aufgetragenen Mo-Schicht, während Gläser mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $5,0$  und  $6,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  an das Ausdehnungsverhalten von CdTe angepaßt sind. Damit sind diese thermisch hoch belastbaren Gläser hervorragend geeignet als Substrate in der Photovoltaik, speziell in diesen Dünnschichttechnologien.

Die erfindungsgemäßen Gläser sind durch Ionenaustausch chemisch vorspannbar, wodurch sie auch für Anwendungen, bei denen eine erhöhte Bruchfestigkeit wichtig ist, z. B. als Substrate für EDV-Speichermedien, gut geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen Gläser lassen sich gut zu Glasfasern verarbeiten. Aufgrund der sehr guten chemischen Beständigkeit der Gläser, die eine erhöhte Langzeitbeständigkeit bewirkt, sind diese Glasfasern hervorragend geeignet zur Verstärkung von Betonbauteilen. Sowohl der Einsatz als Kurzfaser wie auch als Endlosfaser (Herstellung von Beton-Glasfaser-Kompositen) ist möglich.

Die Gläser weisen Verarbeitungseigenschaften auf, um z. B. Blöcke, Platten, Stangen, Röhren und Fasern herzustellen; und sie sind je nach Verwendungszweck auch in diesen Formen einsetzbar.

Die optischen Daten der Gläser, nämlich ein Brechwert  $n_d$  zwischen 1,53 und 1,63, eine Abbezahl  $v_d$  zwischen 47 und 66 und insbesondere eine negative Abweichung der Teildispersion von der Normalgeraden (= negative anomale Teildispersion) im blauen Spektralbereich  $\Delta P_{g,F}$  bis  $-0,0130$ , machen sie auch für optische Anwendungen, z. B. für Gläser zur Korrektur chromatischer Ausbildungsfehler, interessant.

Die Gläser stellen sogenannte Kurzflintsondergläser dar. Es ist überraschend, daß die Gläser neben den beschriebenen guten Eigenschaften hinsichtlich thermischer, mechanischer und chemischer Kenngrößen auch sehr interessante optische Eigenschaften, insbesondere eine negative anomale Teildispersion im blauen Spektralbereich ( $\Delta P_{g,F}$ ) aufweisen. Hier ist bisher nur bekannt gewesen, daß diese Eigenschaft in Kombination mit relativ niedrigen Abbezahlen (Gläser von Flinttyp  $v_d < \text{ca. } 55$ ) durch  $\text{PbO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  verursacht wird. Bei Gläsern mit hoher Abbezahl (Krontyp  $v_d > \text{ca. } 55$ ) kann diese Eigenschaft auch durch die Erdalkalioxide  $\text{MgO}$ - $\text{BaO}$  und Seltenerd-elemente  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  usw. verursacht werden, oft in Kombination mit dem Glasbildner  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Hier liegen nun erstmalig Gläser mit negativem  $\Delta P_{g,F}$  mit niedrigen bis mittleren Abbezahlen vor, die relativ niedrige Konzentrationen an Erdalkalioxiden,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und ggf.  $\text{La}_2\text{O}_3$  als Seltenerdoxid aufweisen und frei von den teuren Komponenten  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sind.

#### Patentansprüche

1. Hochzirkoniumoxidhaltiges Glas, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von

SiO <sub>2</sub>	54–72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5–7
ZrO <sub>2</sub>	8–20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–<5
Na <sub>2</sub> O	2–<8
K <sub>2</sub> O	0–5
mit Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	2–<8
CaO	3–11
MgO	0–10
SrO	0–8
BaO	0–10
mit CaO + MgO + SrO + BaO	>5–24
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–5
TiO <sub>2</sub>	0–4

+ ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen

2. Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von

SiO <sub>2</sub>	54–72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5–6
ZrO <sub>2</sub>	8–18

# DE 199 45 517 A 1

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-4	
Na <sub>2</sub> O	3-8	
K <sub>2</sub> O	0-5	
mit Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	3-8	
CaO	3-10	5
MgO	0-10	
SrO	0-8	
BaO	0,1-10	
mit CaO + MgO + SrO + BaO	>5-23	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5	10
TiO <sub>2</sub>	0-4	
+ ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen		

3. Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von 15

SiO <sub>2</sub>	59-72	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5-6	
ZrO <sub>2</sub>	8-15	20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-4	
Na <sub>2</sub> O	2-4	
K <sub>2</sub> O	1-2	
mit Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	3-6	
CaO	3-10	
MgO	0-10	25
SrO	0-8	
BaO	0,1-10	
mit CaO + MgO + SrO + BaO	>5-23	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5	30
TiO <sub>2</sub>	0-4	
+ ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen		

4. Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >2 ist. 35

5. Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe aus ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> >8,4, insbesondere >10 ist.

6. Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, mit einer hydrolytischen Beständigkeit H der hydrolytischen Klasse 1, einer Säurebeständigkeit S der Säureklasse 3 oder besser, einer Laugenbeständigkeit L der Laugenklasse 1, einer Transformationstemperatur T<sub>g</sub> von wenigstens 650°C, einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α<sub>20/300</sub> zwischen 4,1 · 10<sup>-6</sup>/K und 7,4 · 10<sup>-6</sup>/K, einem Brechwert n<sub>d</sub> zwischen 1,53 und 1,63, einer Abbezahl v<sub>d</sub> zwischen 48 und 58 und einer negativen Abweichung der Teildispersion von der Normalgeraden im blauen Spektralbereich Δ<sub>p,g,F</sub> bis -0,0130. 40

7. Glasfaser, bestehend aus einem Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6.

8. Verwendung einer Glasfaser nach Anspruch 7 zur Betonverstärkung. 45

9. Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Substratglas in der Displaytechnik.

10. Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 für Wolfram- oder Molybdän-Einschmelzungen.

11. Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Glas für optische Anwendungen.

12. Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Behälterglas für chemisch aggressive Flüssigkeiten. 50

13. Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α<sub>20/300</sub> zwischen 4,5 und 6,0 · 10<sup>-6</sup>/K als Substratglas in der Photovoltaik. 55

55

60

65

- Leerseite -